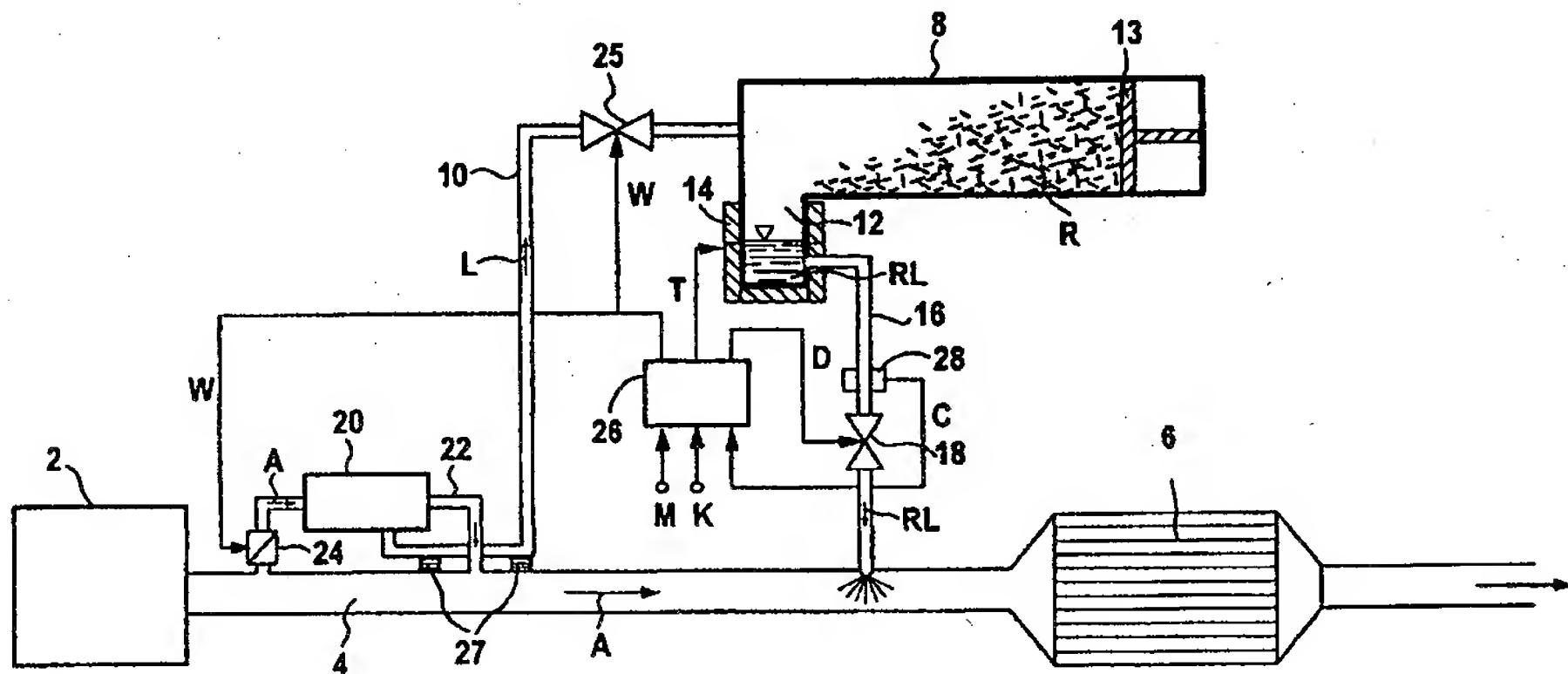


(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>B01D 53/94, F01N 3/20</b>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/49957</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>7. Oktober 1999 (07.10.99)</b>

(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE99/00702</b>	(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>15. März 1999 (15.03.99)</b>	
(30) Prioritätsdaten: 198 13 722.2 27. März 1998 (27.03.98) DE	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).</b>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>NEUFERT, Ronald [DE/DE]; Alfred-Schefczik-Strasse 3, D-96247 Michelau (DE).</b>	
(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).</b>	

(54) Title: **METHOD AND DEVICE FOR CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDES IN THE EXHAUST GAS OF AN INTERNAL COMBUSTION SYSTEM**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KATALYTISCHEN REDUZIERUNG VON STICKOXIDEN IM ABGAS EINER VERBRENNUNGSANLAGE**



(57) Abstract

In order to overcome the disadvantages related to the storage of an aqueous reducing agent (RL) and to obtain a high degree of dosing precision, a saturated reducing agent solution is provided according to requirements, immediately prior to introduction into the exhaust gas (A) of an internal combustion engine (2). In order to adjust a defined equilibrium concentration in the saturated reducing agent solution, said solution is thermostatted in a mixing area (12). Preferably, water from the water vapour in the exhaust gas is used as a solvent. As a result, a separate solvent tank is not required.

**(57) Zusammenfassung**

Um die mit einer Bevorratung einer wässrigen Reduktionsmittellösung (RL) verbundenen Nachteile zu überwinden und gleichzeitig eine hohe Dosiergenauigkeit zu erzielen, ist vorgesehen, eine gesättigte Reduktionsmittellösung (RL) bedarfsabhängig und erst unmittelbar vor dem Zudosieren in das Abgas (A) eines Verbrennungsmotors (2) herzustellen. Zur Einstellung einer definierten Gleichgewichtskonzentration in der gesättigten Reduktionsmittellösung (RL) wird diese in einem Mischbereich (12) thermostatisiert. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser verwendet, das aus dem im Abgas befindlichen Wasserdampf gewonnen wird, so daß ein separater Lösungsmitteltank nicht erforderlich ist.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Beschreibung

Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Reduzierung von Stickoxiden im Abgas einer Verbrennungsanlage

5

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und auf eine Vorrichtung zur katalytischen Reduzierung von Stickoxiden im Abgas einer Verbrennungsanlage, insbesondere im Abgas eines mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotors.

10

Zur Reduzierung der Stickoxide im Abgas von Verbrennungsanlagen sind Vorrichtungen und Verfahren bekannt, die die Stickoxide analog zu dem in Kraftwerken bewährten Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) zu Stickstoff reduzieren (DE-A-36 15 021, EP-A-0 277 765). Hierzu werden sogenannte DeNOx-Katalysatoren und Ammoniak als Reduktionsmittel eingesetzt.

20 Im Falle von in Kraftfahrzeugen verwendeten Verbrennungsmotoren, insbesondere bei Dieselmotoren, sollte das Ammoniak jedoch aufgrund seiner Giftigkeit nicht im Fahrzeug mitgeführt werden, sondern vielmehr aus einer ungiftigen Vorläufer-Substanz in kleinen und zum vollständigen Verbrauch im Katalysator bestimmten Mengen erzeugt werden. Eine geeignete Vorläufer-Substanz ist beispielsweise eine wässrige Harnstofflösung oder fester Harnstoff.

25 Die wässrige Harnstofflösung wird vor dem Katalysator in das heiße Abgas eingeleitet, wobei Ammoniak freigesetzt wird (DE-A-38 30 045). In einer alternativen Möglichkeit wird der feste und insbesondere pulverförmige Harnstoff dem Abgas zugeführt, wobei ebenfalls Ammoniak freigesetzt wird (DE 43 08 542).

35 Bei instationär betriebene Verbrennungsmotoren, beispielsweise bei den im Kraftfahrzeugbereich eingesetzten Dieselmotoren, treten aufgrund von Lastwechseln zeitlich sehr stark

variierende Stickoxidmengen im Abgas auf, die eine Variierung der Menge an zudosiertem Ammoniak erforderlich machen. Dem Abgas sollte dabei nur soviel Harnstoff oder Harnstofflösung zugeführt werden, daß der freigesetzte Ammoniak bei der katalytischen Reduktion vollständig verbraucht wird oder zumindest in dem Katalysator gespeichert bleibt. Tritt in den Katalysator zuviel Ammoniak ein, so verläßt dieser den Katalysator und tritt in die Umwelt aus. Dies wird als Schlupf bezeichnet und muß wegen der Giftigkeit des Ammoniaks vermieden werden. Zugleich sollte ausreichend Reduktionsmittel zudosiert werden, um eine möglichst hohe Umsatzrate der Stickoxide zu Stickstoff zu erreichen. Die Dosierung der wässrigen Harnstofflösung bzw. des Harnstoffs ist daher von entscheidender Bedeutung.

15

Beim festen Harnstoff bestehen Schwierigkeiten im Hinblick auf die notwendige Genauigkeit bei der Dosierung. Zudem können sich Pyrolyseprodukte des festen Harnstoffs ablagern und den Wirkungsgrad des Katalysators beeinträchtigen.

20

Der Nachteil der Verwendung einer wässrigen Harnstofflösung ist darin zu sehen, daß ein relativ großer Vorratsbehälter für die wässrige Harnstofflösung notwendig ist. Diese muß zudem frostbeständig sein und bei tiefen Temperaturen vor dem Einfrieren geschützt werden. Weiterhin müßte zur Gewährleistung einer Versorgung aller Fahrzeuge mit Harnstofflösung eine entsprechende, mit dem Tankstellennetz vergleichbare, Infrastruktur geschaffen werden.

30

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur katalytischen Reduzierung von Stickoxiden anzugeben, bei denen eine hohe Betriebssicherheit in Verbindung mit einer hohen Dosiergenauigkeit gewährleistet sind.

35

Zur erfindungsgemäßen Lösung der erstgenannten Aufgabe durchströmt bei dem Verfahren das Abgas einer Verbrennungsanlage,

insbesondere das Abgas eines mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotors, einen Katalysator, wobei dem Abgas vor Durchströmen des Katalysators eine Reduktionsmittellösung zudosiert wird, die vor dem Zudosieren bedarfsabhängig aus einem festen Reduktionsmittel und einem Lösungsmittel hergestellt wird.

Die Reduktionsmittellösung wird im wesentlichen erst unmittelbar vor dem Verbrauch im Katalysator hergestellt. Als Reduktionsmittel wird bevorzugt Harnstoff und als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser verwendet. Da die Reduktionsmittellösung erst unmittelbar vor dem Zudosieren hergestellt wird, entfällt ein aufwendiges Bevorratungssystem für die Reduktionsmittellösung, und das feste Reduktionsmittel lässt sich in einem einfachen Vorratsbehälter mitführen.

Bei dem Verfahren wird pro Zeiteinheit in etwa nur die Menge an Reduktionsmittellösung hergestellt, die für eine möglichst hohe Reduzierung der anfallenden Stickoxide nötig ist. Zur Vermeidung von Schlupf wird dabei unter der theoretisch erzielbaren Umsatzrate gearbeitet, d.h. es wird weniger Reduktionsmittel zudosiert als für die Reduzierung der Stickoxide nötig ist. Die hergestellte Menge hängt dabei im wesentlichen von Betriebsparametern der Verbrennungsanlage bzw. des Verbrennungsmotors und gegebenenfalls von Betriebsparametern des Katalysators ab. Der Bedarf an Reduktionsmittellösung schwankt dabei insbesondere bei den im Kraftfahrzeugbereich eingesetzten und instationär betriebenen Verbrennungsmotoren in kurzen Zeitabständen zum Teil sehr stark. Es werden daher große Anforderungen an die Dosiergenauigkeit gestellt, die beispielsweise mit dem unmittelbaren Einbringen eines festen Reduktionsmittels in das Abgas nur schwer erfüllt werden können. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß es den Vorteil einer einfachen Bevorratung des festen Reduktionsmittels mit dem Vorteil der guten Dosierbarkeit einer Reduktionsmittellösung kombiniert.

In einer besonders vorteilhaften Weise ist die Reduktionsmittellösung gesättigt und wird in einem Mischbereich auf eine vorgegebene Temperatur thermostatisiert.

5 Durch die Thermostatisierung oder Temperierung des Mischbereichs, in dem die Reduktionsmittellösung gesammelt oder hergestellt wird, wird automatisch entsprechend dem Phasendiagramm für das Gemisch aus Reduktionsmittel und Lösungsmittel eine genau definierte Konzentration der gesättigten Reduktionsmittellösung eingestellt. Die genau definierte Konzentration ist ein entscheidender Vorteil, um eine hohe Dosiergenauigkeit zu erzielen. In der Regel wird die Reduktionsmittellösung volumetrisch in das Abgas zudosiert, so daß die zu dosierte Menge an Reduktionsmittel entscheidend von der Konzentration des Reduktionsmittels in der Reduktionsmittellösung abhängt. Mit der Thermostatisierung des Mischbereichs ist die Konzentration festgelegt und muß nicht separat, beispielsweise über einen Sensor, bestimmt werden.

20 Bevorzugt wird die Temperatur des Mischbereichs auf die Schmelztemperatur des eutektischen Gemisches zwischen dem Reduktionsmittel und dem Lösungsmittel eingestellt. Die Temperatur des eutektischen Gemisches ist die niedrigste Temperatur, bei der die Lösung existiert. Unterhalb dieser Temperatur geht die Lösung in die feste Phase über. Bei dieser Temperatur liegt zudem ausschließlich die Lösung in flüssiger Form vor. Die an der Lösung beteiligten Partner, das Reduktionsmittel und das Lösungsmittel, liegen bei der Temperatur des eutektischen Gemisches bereits in fester Form vor. Die Konzentration der Lösung verändert sich daher auch dann nicht, wenn das Lösungsmittel im Überschuß vorhanden ist. Denn überschüssiges Lösungsmittel geht bei dieser Temperatur in die feste Phase über. Beim eutektischen Gemisch ist die Aufrechterhaltung der Gleichgewichtskonzentration daher besonders einfach, und die Konzentration kann nicht verdünnt werden.

25

30

35

Bevorzugt wird der Mischbereich innerhalb des Vorratsbehälters für das Reduktionsmittel thermostatisiert. Dadurch entfällt ein separater Behälter für die Herstellung der Reduktionsmittellösung. Zudem ist keine spezielle Zuleitung zum Mischbereich für das feste Reduktionsmittel nötig. Die Anordnung des Mischbereichs im Vorratsbehälter besitzt daher den Vorteil einer einfachen und platzsparenden Ausführungsform.

Um den Energieaufwand für die Thermostatisierung sowie die Menge an vorgehaltener Reduktionsmittellösung möglichst gering zu halten, wird das Volumen des thermostatisierten Mischbereichs gesteuert. Die Steuerung erfolgt hierbei im wesentlichen in Abhängigkeit des Bedarfs an Reduktionsmittel für die Entstickung im Katalysator. Das Volumen kann dabei verändert werden, indem die Temperiereinrichtung beispielsweise modular aufgebaut ist und einzelne Module zu- oder abgeschaltet werden. Gemäß dieser Möglichkeit werden demnach unterschiedliche Volumina der Reduktionsmittellösung thermostatisiert. Weiterhin kann das Volumen beispielsweise durch eine gesteuerte Zudosierung des Lösungsmittels verändert werden. In diesem Fall werden demnach unterschiedliche Volumina an Reduktionsmittellösung zur Thermostatisierung bereitgestellt.

Bevorzugt wird die Konzentration der Reduktionsmittellösung mit Hilfe eines Sensors bestimmt, so daß eine möglichst genaue Dosierung des Reduktionsmittels in das Abgas gewährleistet ist. Die Bestimmung der Konzentration zusätzlich zu der über die Thermostatisierung bestimmten Konzentration stellt eine redundante Auslegung zur Erhöhung der Betriebssicherheit dar. Insbesondere bei einer Funktionsstörung oder einem Ausfall der Temperiereinrichtung wird eine genaue Dosierung gewährleistet. Die Bestimmung der Konzentration über einen Sensor kann auch alternativ zu der Thermostatisierung eingesetzt werden.

In einer besonders vorteilhaften Weise wird das Lösungsmittel über eine Zuleitung zugeführt, die thermisch an eine Abgasleitung für das Abgas angekoppelt ist. Dadurch wird gewährleistet, daß das Lösungsmittel auch bei tiefen Temperaturen nicht einfrieren kann. Der Übertrag der Wärme vom Abgas in das Lösungsmittel dient zur Erhöhung der Betriebssicherheit.

5 Bevorzugt wird als Lösungsmittel Wasser verwendet, das aus Wasserdampf gewonnen wird, der beim Verbrennungsprozeß in der Verbrennungsanlage anfällt. Dadurch entfällt ein spezieller 10 Vorratstank für das Lösungsmittel. Das Lösungsmittel braucht weder separat noch in Verbindung mit dem Reduktionsmittel in Form einer Reduktionsmittellösung mitgeführt werden. Die Gewinnung des Lösungsmittels aus dem Abgas ermöglicht daher einen geringeren Platzbedarf und eine Gewichtsreduzierung 15 gegenüber einem voluminösen Bevorratungssystem für eine Reduktionsmittellösung. Diese Vorteile sind im Kraftfahrzeugsektor von wesentlicher Bedeutung.

20 Die Einrichtung zur katalytischen Reduzierung von Stickoxiden im Abgas einer Verbrennungsanlage, insbesondere im Abgas eines mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotors, umfaßt zur Lösung der zweitgenannten Aufgabe gemäß der Erfindung eine an die Verbrennungsanlage angeschlossene Abgasleitung, 25 in die ein vom Abgas durchströmbarer Katalysator angeordnet ist, einen Vorratsbehälter für ein Reduktionsmittel in fester Form, einen Mischbereich zur bedarfsabhängigen Herstellung einer Reduktionsmittellösung aus dem festen Reduktionsmittel und einem Lösungsmittel sowie eine Dosiereinrichtung für die 30 Dosierung der Reduktionsmittellösung in das Abgas, die mit dem Mischbereich und der Abgasleitung verbunden ist.

35 Vorteilhafte Ausgestaltungen der Vorrichtung sind den entsprechenden Unteransprüchen zu entnehmen. Die zu dem Verfahren aufgeführten Vorteile gelten sinngemäß auch für die Vorrichtung.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

FIG 1 eine schematische und ausschnittsweise Darstellung einer Einrichtung zur katalytischen Abgasreinigung und

FIG 2 eine separate Anordnung eines Mischbereichs in einer schematischen Darstellung.

10

Gemäß der FIG 1 ist an einer Verbrennungsanlage, insbesondere an einem Verbrennungsmotor 2, eine Abgasleitung 4 zur Abführung der im Verbrennungsmotor 2 entstehenden Abgase A angeordnet. Das Abgas A wird über die Abgasleitung 4 zu einem Katalysator 6 geführt und durchströmt diesen. Der Verbrennungsmotor 2 ist insbesondere ein instationär und mit Luftüberschuss betriebener Diesel-Motor für den Kraftfahrzeugbereich. Der Katalysator 6 ist insbesondere ein DeNOx-Katalysator, mit dem die im Abgas A enthaltenen Stickoxide mit einem Reduktionsmittel R nach dem Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) zu umweltfreundlichem Stickstoff und Wasser umgesetzt werden. Als Reduktionsmittel R wird insbesondere Ammoniak oder eine ammoniakhaltige Verbindung verwendet. Eine Vorstufe des Ammoniaks, aus der dieser erhalten werden kann, ist beispielsweise Harnstoff. Die Vorstufe wird hier ebenfalls als Reduktionsmittel R bezeichnet.

Das Reduktionsmittel R befindet sich in fester oder pulverförmiger Form in einem Vorratsbehälter 8. In den Vorratsbehälter 8 mündet eine Zuleitung 10, über die ein Lösungsmittel L in den Vorratsbehälter 8 zugeführt wird. Der Vorratsbehälter 8 erstreckt sich beispielsweise in waagrechter - wie gezeigt - oder auch in senkrechter Richtung. Der Vorratsbehälter 8 weist an seinem rechten Ende einen verschiebbaren Stempel 13 auf, mit dem das feste Reduktionsmittel R zu der linken Seite hin transportiert werden kann, auf der ein Mischbereich 12 in Form einer Mulde angeordnet ist. In den Mischbe-

reich 12 wird zusätzlich zum Reduktionsmittel R das Lösungsmittel L von oben zugeführt. In dem Mischbereich 12 werden das Lösungsmittel L und das Reduktionsmittel R miteinander vermischt, und die dabei gebildete Reduktionsmittellösung RL wird gesammelt.

Am Mischbereich 12 ist eine Temperiereinrichtung 14 angeordnet, mit der die Temperatur der Reduktionsmittellösung auf einer vorgebbaren Temperatur gehalten wird, so daß sich bei 10 Vorliegen einer gesättigten Reduktionsmittellösung automatisch eine definierte Gleichgewichtskonzentration einstellt. Vom Mischbereich 12 führt eine Ableitung 16 für die Reduktionsmittellösung RL zu einer Dosiereinrichtung 18, die beispielsweise ein Ventil ist. Über die Dosiereinrichtung 18 wird die Reduktionsmittellösung RL in das Abgas A beispielsweise über eine Düse volumetrisch eindosiert. Die Reduktionsmittellösung RL vermischt sich mit dem heißen Abgas A bevor dieses in den Katalysator 6 einströmt. Dabei wird aus der wässrigen Reduktionsmittellösung RL Ammoniak freigesetzt, 15 vorzugsweise durch Reduktion an einem nicht näher dargestellten Hydrolysekatalysator.

Das Lösungsmittel L ist insbesondere Wasser, das aus dem im Abgas A befindlichen Wasserdampf in einem Kondensator 20 aus- 25 kondensiert wird. Ein Teil des Abgases A kann hierzu beispielsweise über eine Bypassleitung 22 über den Kondensator 20 geleitet werden. Im Kondensator 20 wird das Abgas A ausreichend abgekühlt, so daß Wasser auskondensiert. In der Regel übersteigt die im Abgas A mitgeführte Wassermenge den Bedarf an Lösungsmittel L. Zur Regulierung der benötigten Menge an Lösungsmittel L ist daher in der Bypassleitung 22 beispielsweise eine Klappe 24 vorgesehen. Alternativ oder zusätzlich kann in der Zuleitung 10 für den gleichen Zweck ein Ventil 25 angeordnet sein. Die Zuleitung 10 ist an die Abgas- 30 leitung 4 thermisch angekoppelt, um zu verhindern, daß das Wasser bei niedrigen Umgebungstemperaturen einfriert. Hierzu sind beispielsweise Wellbleche 27 vorgesehen, die mit der Zu- 35

leitung 10 und der Abgasleitung 4 verbunden, insbesondere verschweißt sind.

Bei der Vorrichtung zur katalytischen Reduzierung ist weiterhin ein Steuerelement 26 vorgesehen, mit dem die notwendige Menge an Reduktionsmittel R ermittelt und das entsprechende Volumen der pro Zeiteinheit benötigten Reduktionsmittellösung RL gesteuert wird. Bei instationär betriebenen Verbrennungsmotoren fallen aufgrund von Lastwechseln während des Betriebs unterschiedliche Mengen an Stickoxiden im Abgas A an. Je nach Betrieb des Verbrennungsmotors 2 kann sich die anfallende Stickstoffmenge unter Umständen abrupt ändern. Das Steuerelement 26 ist von entscheidender Bedeutung, um eine möglichst hohe Stickoxidminderung in dem Katalysator 6 zu erzielen, ohne daß Schlupf auftritt.

Hierzu werden an das Steuerelement 26 Kenndaten M des Verbrennungsmotors 2 und zusätzlich oder optional Kenndaten K des Kondensators 6 übermittelt. Die Kenndaten M des Verbrennungsmotors 2 sind insbesondere seine Drehzahl, sein Drehmoment, seine Betriebstemperatur sowie der momentane Spritverbrauch. Die Kenndaten K des Katalysators 6 sind insbesondere sein Füllstand mit im Katalysator 6 gespeichertem Reduktionsmittel R, seine katalytische Aktivität sowie seine Betriebstemperatur. An das Steuerelement 26 wird weiterhin optional die von einem Sensor 28 ermittelte Konzentration C der Reduktionsmittellösung RL übermittelt. Der Sensor 28 ist hierzu beispielsweise zwischen Mischbereich 12 und Dosiereinrichtung 10 vorgesehen.

Anhand der übermittelten Daten ermittelt das Steuerelement 26 eine Steuergröße D, die an die Dosiereinrichtung 18 geleitet wird und die das über die Dosiereinrichtung 18 zu dosierende Volumen der Reduktionsmittellösung RL bestimmt. Von dem Steuerelement 26 wird weiterhin ein Steuersignal W an das Ventil 25 oder an die Klappe 24 übermittelt, um die Zufuhr des Lösungsmittels L in den Mischbereich 12 zu steuern. Mit einem

weiteren Steuersignal T wird die Temperiereinrichtung 14 angesteuert.

Die Konzentration C der Reduktionsmittellösung RL im Mischbereich 12 wird durch die Wahl einer vorgebbaren Temperatur festgelegt, die über die Temperiereinrichtung 14 eingestellt und gehalten wird. Die einzustellende Temperatur wird über das Steuersignal T von dem Steuerelement 26 vorgegeben. Bei der vorgegebenen Temperatur stellt sich in der Reduktionsmittellösung RL eine genau definierte Gleichgewichtskonzentration ein. Um die Konzentration der Reduktionsmittellösung RL genau einzustellen zu können, ist es vorteilhaft, wenn das Reduktionsmittel R im Überschuß vorliegt. Entscheidend ist, daß die Reduktionsmittellösung RL unter den vorgegebenen Bedingungen ihre Gleichgewichtskonzentration erreichen kann. Bevorzugt wird die Temperatur auf die Temperatur des eutektischen Gemisches eingestellt. Im Falle von Harnstoff und Wasser liegt diese Temperatur bei etwa minus 11°C, und die Gleichgewichtskonzentration des eutektischen Gemisches beträgt 32,5 Gew.-% an Harnstoff.

Die Temperiereinrichtung umfaßt vorzugsweise ein Peltier-Element, da dies besonders einfach ausgestaltet und auf einfache Weise bedienbar ist. Die Temperiereinrichtung 14 weist bevorzugt mehrere Module auf, die zu- bzw. abgeschaltet werden können. Die Zu- bzw. Abschaltung wird beispielsweise über das Steuersignal T gesteuert. Durch die Zu- bzw. Abschaltung der Module kann das Volumen des thermostatisierten Mischbereiches 12, in dem die vorgegebene Temperatur herrscht, eingestellt werden. Damit wird der Energieaufwand für die Temperierung, insbesondere Kühlung, der Reduktionsmittellösung RL möglichst gering gehalten. Zugleich wird nur die unmittelbar benötigte Menge an Reduktionsmittellösung RL bevoorratet. Das Volumen des Mischbereiches 12 kann zusätzlich oder alternativ auch über die Zufuhr des Reduktionsmittels R und des Lösungsmittels L gesteuert werden. Hierzu werden beispielsweise der Stempel 13 bzw. das Ventil 25 oder die Klappe 24 angesteuert.

Gemäß der FIG 2 ist neben dem Vorratsbehälter 8 für das Reduktionsmittel R ein weiterer Vorratsbehälter 8a für das Lösungsmittel L vorgesehen. Als Vorratsbehälter 8a kann beispielsweise der in FIG 1 gezeigte Kondensator 20 verwendet werden. Die beiden Vorratsbehälter 8, 8a stehen jeweils mit einem separaten Mischbereich 12 über eine Leitung in Verbindung. Die Zufuhr von Reduktionsmittel R und Lösungsmittel L wird über Ventile 32 gesteuert. Der Mischbereich 12 wird mit Hilfe einer modular aufgebauten Temperiereinrichtung 14 temperiert, so daß sich in dem Mischbereich 12 eine gesättigte Reduktionsmittellösung RL mit einer definierten Gleichgewichtskonzentration herausbildet. Die gesättigte Reduktionsmittellösung RL wird aus dem Mischbereich 12 über eine Dosiereinrichtung 18 dem Abgas A zudosiert.

Der Vorratsbehälter 8 für das Reduktionsmittel R ist insbesondere beim Einsatz in Kraftfahrzeugen derart bemessen, daß ausreichend Reduktionsmittel R für die Zeitdauer zwischen zwei Regelwartungen gespeichert werden kann. Der Vorratsbehälter 8 stellt daher eine ausreichende Menge an Reduktionsmittel R zur Verfügung, um die in einem Wartungsintervall zwischen zwei Regelwartungen anfallende Stickoxide zu reduzieren. Eine derartige Dimensionierung ist für den Fahrzeugbetreiber äußerst komfortabel da er keine Auffüllvorgänge für das Reduktionsmittel R vornehmen muß. Ein entscheidender Vorteil ist weiterhin, daß die aufwendige Einrichtung einer flächendeckenden Infrastruktur zur Bereitstellung von Reduktionsmittel R, insbesondere zur Bereitstellung einer flüssigen Reduktionsmittellösung RL, nicht nötig ist.

Das Lösungsmittel L und das Reduktionsmittel R können alternativ zu den zu FIG 1 und FIG 2 beschriebenen Möglichkeiten bereits vor dem Mischbereich 12 zusammengeführt werden. Die gewünschte Temperatur der Reduktionsmittellösung RL wird erst im Mischbereich 12 eingestellt, um eine definierte Gleichgewichtskonzentration zu erhalten.

Die beschriebene Ausführungsform der Vorrichtung zur katalytischen Reduzierung von Stickoxiden kombiniert die Vorteile einer Reduktionsmittellösung RL, nämlich die hohe Dosiergenauigkeit, mit den Vorteilen der Bevorratung eines festen Reduktionsmittels R, nämlich der geringe Platz- und Gewichtsbedarf. Die Reduktionsmittellösung RL wird bedarfsabhängig erst unmittelbar vor dem Zudosieren aus dem Reduktionsmittel R und dem Lösungsmittel L hergestellt. Das Lösungsmittel L wird insbesondere erst beim Betrieb des Kraftfahrzeugs beispielsweise aus dem Abgas A gewonnen, so daß ein spezieller Vorratstank für das Lösungsmittel L entfallen kann. In der hergestellten Reduktionsmittellösung RL wird durch eine Thermostatisierung eine fest definierte Gleichgewichtskonzentration eingestellt, so daß eine hohe Dosiergenauigkeit gewährleistet ist.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Reduzierung von Stickoxiden im Abgas (A) einer Verbrennungsanlage (2), insbesondere im Abgas eines mit Luftüberschuß betriebener Verbrennungsmotors, wobei
  - das Abgas (A) einen Katalysator (6) durchströmt,
  - dem Abgas (A) vor Durchströmen des Katalysators (6) eine Reduktionsmittellösung (RL) zudosiert wird und
  - die Reduktionsmittellösung (RL) vor dem Zudosieren bedarfsabhängig aus einem festen Reduktionsmittel (R) und einem Lösungsmittel (L) hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Reduktionsmittellösung (RL) gesättigt ist und in einem Mischbereich (12) auf eine vorgegebenen Temperatur thermostatisiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Temperatur auf die Schmelztemperatur des eutektischen Gemisches zwischen dem Reduktionsmittel (R) und dem Lösungsmittel (L) eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, bei dem die Reduktionsmittellösung (RL) innerhalb eines Vorratsbehälters (8) für das feste Reduktionsmittel (R) thermostatisiert wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, bei dem das Volumen des Mischbereichs (12) gesteuert wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Konzentration (C) der Reduktionsmittellösung (RL) bestimmt wird.
- 30 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Lösungsmittel (L) über eine Zuleitung (10) zugeführt wird, die thermisch an eine Abgasleitung (4) für das Abgas (A) angekoppelt ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem als Lösungsmittel (L) Wasser verwendet wird, das insbesondere aus Wasserdampf gewonnen wird, der beim Verbrennungssprozeß in der Verbrennungsanlage (2) anfällt.

5

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Harnstoff als festes Reduktionsmittel (R) verwendet wird.

10. Vorrichtung zur katalytischen Reduzierung von Stickoxiden im Abgas (A) einer Verbrennungsanlage (2), insbesondere im Abgas (A) eines mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotors, mit

10

- einer an die Verbrennungsanlage (2) angeschlossenen Abgasleitung (4), in der ein vom Abgas (A) durchströmbarer Katalysator (6) angeordnet ist,
- einem Vorratsbehälter (8) für ein Reduktionsmittel (R) in fester Form,
- einem Mischbereich (12) zur bedarfsabhängigen Herstellung einer Reduktionsmittellösung (RL) aus dem festen Reduktionsmittel (R) und einem Lösungsmittel (L),
- mit einer Dosiereinrichtung (18) für die Dosierung der Reduktionsmittellösung (RL) in das Abgas (A), wobei die Dosiereinrichtung (18) mit dem Mischbereich (12) und mit der Abgasleitung (4) verbunden ist.

25

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, bei der eine Temperiereinrichtung (14) für den Mischbereich (12) vorgesehen ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, bei der mit der Temperiereinrichtung (14) der Mischbereich (12) auf eine vorgebbare Temperatur einstellbar ist, insbesondere auf die Schmelztemperatur des eutektischen Gemisches zwischen dem Lösungsmittel (L) und dem Reduktionsmittel (R).

30

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, bei der die Temperiereinrichtung (14) ein Peltier-Element umfaßt.

15

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, bei der der Mischbereich (12) in dem Vorratsbehälter (8) angeordnet ist.
- 5 15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14, bei der eine Zuleitung (10) für das Lösungsmittel (L) vorgesehen ist, die an die Abgasleitung (4) thermisch angekoppelt ist.
- 10 16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 15, bei der ein Kondensator (20) zur Kondensation von im Abgas (A) mitgeführten Wasserdampf vorgesehen ist, und das kondensierte Wasser als Lösungsmittel (L) in die Zuleitung (10) einspeisbar ist.

1/2

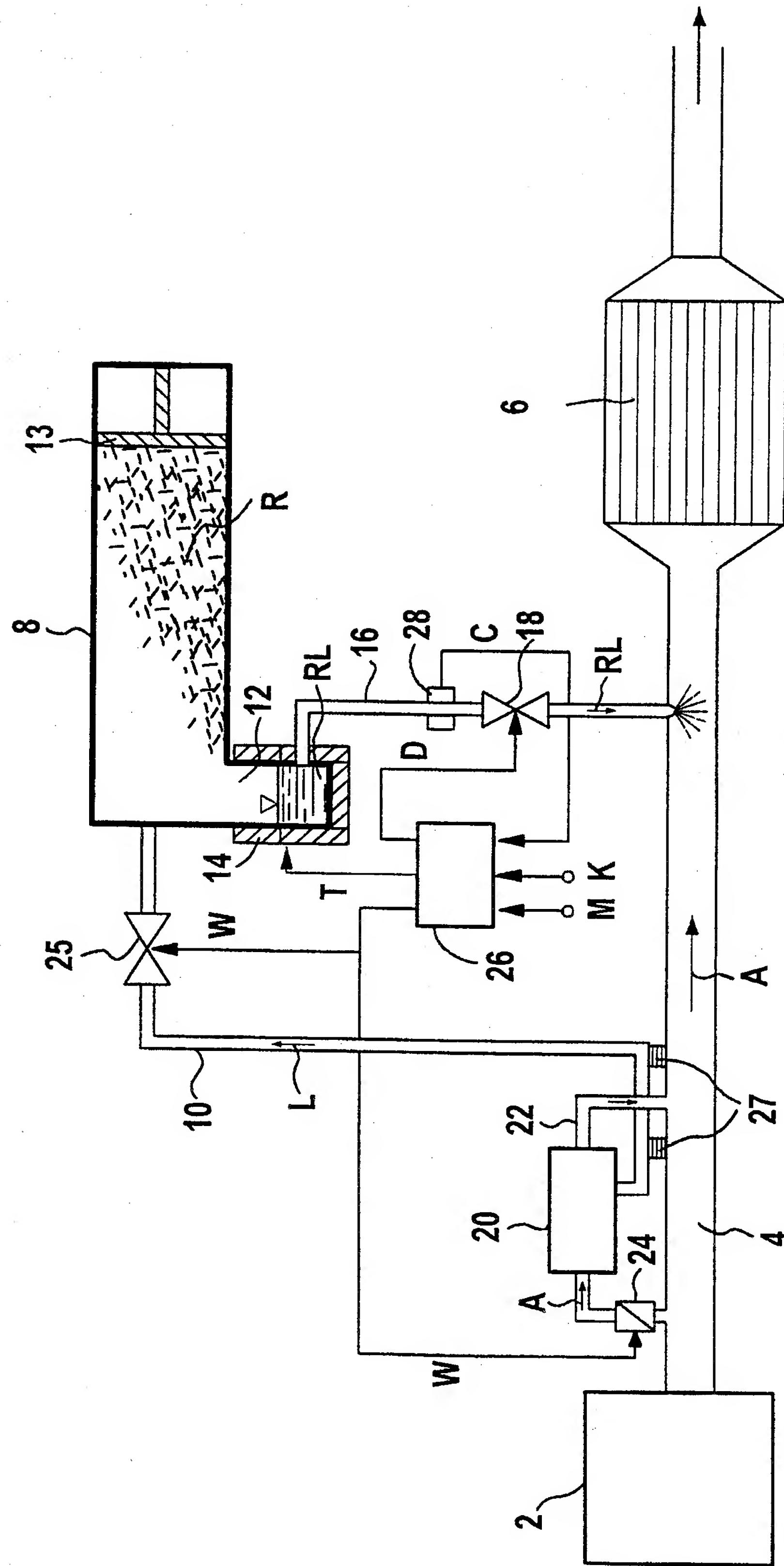


FIG 1

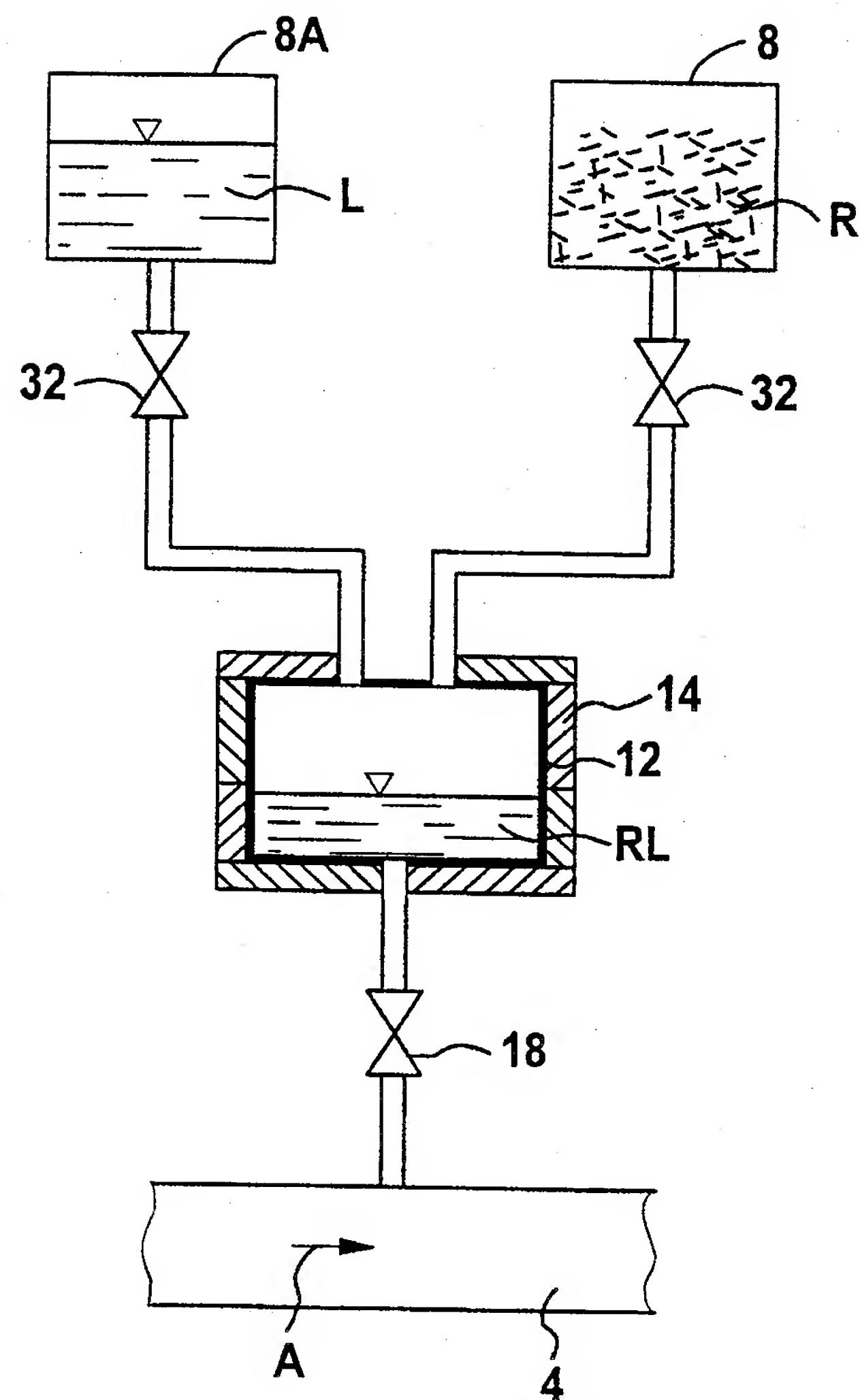


FIG 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/00702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 B01D53/94 F01N3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 F01N B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 044 (M-1547), 24 January 1994 (1994-01-24) & JP 05 272331 A (HINO MOTORS LTD), 19 October 1993 (1993-10-19) abstract ----	1,9,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 285 (C-1066), 2 June 1993 (1993-06-02) & JP 05 015739 A (SEKIYU SANGIYOU KATSUSEIKA SENTAA; OTHERS: 02), 26 January 1993 (1993-01-26) abstract ----	1,9,10
A	US 5 601 792 A (HUG MICHAEL ET AL) 11 February 1997 (1997-02-11) column 5, line 4 - line 40; figures ---- -/-	1,9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  16 August 1999	Date of mailing of the international search report  24/08/1999
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Sideris, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/00702

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 08 542 A (MAN NUTZFAHRZEUGE AG) 22 September 1994 (1994-09-22) cited in the application abstract; figures ----	1,10
A	WO 97 36676 A (PETER HOBLYN JEREMY D ;CLEAN DIESEL TECHNOLOGIES INC (US); VALENTI) 9 October 1997 (1997-10-09) abstract; figures -----	1,10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/00702

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
JP 05272331	A 19-10-1993	NONE			
JP 05015739	A 26-01-1993	NONE			
US 5601792	A 11-02-1997	AT	121966	T	15-05-1995
		CA	2088713	A	25-08-1993
		DE	59300175	D	08-06-1995
		DK	558452	T	02-10-1995
		EP	0558452	A	01-09-1993
		ES	2074921	T	16-09-1995
		JP	6007643	A	18-01-1994
DE 4308542	A 22-09-1994	US	5431893	A	11-07-1995
		AT	157278	T	15-09-1997
		DE	59403820	D	02-10-1997
WO 9736676	A 09-10-1997	EP	0615777	A	21-09-1994
		AU	2434597	A	22-10-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00702

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 B01D53/94 F01N3/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 6 F01N B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 044 (M-1547), 24. Januar 1994 (1994-01-24) & JP 05 272331 A (HINO MOTORS LTD), 19. Oktober 1993 (1993-10-19) Zusammenfassung ---	1,9,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 285 (C-1066), 2. Juni 1993 (1993-06-02) & JP 05 015739 A (SEKIYU SANGLYOU KATSUSEIKA SENTAA; OTHERS: 02), 26. Januar 1993 (1993-01-26) Zusammenfassung ---	1,9,10
A	US 5 601 792 A (HUG MICHAEL ET AL) 11. Februar 1997 (1997-02-11) Spalte 5, Zeile 4 - Zeile 40; Abbildungen ---	1,9 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16. August 1999

24/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sideris, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00702

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 08 542 A (MAN NUTZFAHRZEUGE AG) 22. September 1994 (1994-09-22) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Abbildungen ----	1,10
A	WO 97 36676 A (PETER HOBLYN JEREMY D; CLEAN DIESEL TECHNOLOGIES INC (US); VALENTI) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) Zusammenfassung; Abbildungen -----	1,10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00702

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 05272331 A	19-10-1993	KEINE		
JP 05015739 A	26-01-1993	KEINE		
US 5601792 A	11-02-1997	AT 121966 T		15-05-1995
		CA 2088713 A		25-08-1993
		DE 59300175 D		08-06-1995
		DK 558452 T		02-10-1995
		EP 0558452 A		01-09-1993
		ES 2074921 T		16-09-1995
		JP 6007643 A		18-01-1994
		US 5431893 A		11-07-1995
DE 4308542 A	22-09-1994	AT 157278 T		15-09-1997
		DE 59403820 D		02-10-1997
		EP 0615777 A		21-09-1994
WO 9736676 A	09-10-1997	AU 2434597 A		22-10-1997